

10/509347

PCT/JP 03/04039

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE  
Rec'd PCT/PTO 27 SEP 2004

28.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

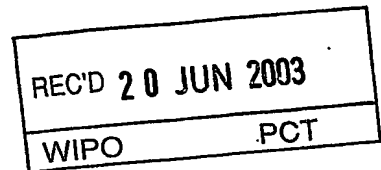
2002年 3月28日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-092809

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-092809 ]



出 願 人  
Applicant(s):

新日本製鐵株式会社

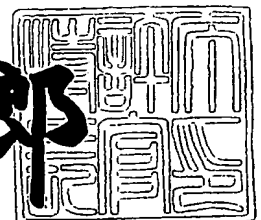
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041404

【書類名】 特許願

【整理番号】 1023524

【提出日】 平成14年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C22C 38/02

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術  
    開発本部内

    【氏名】 本間 穂高

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術  
    開発本部内

    【氏名】 広田 芳明

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術  
    開発本部内

    【氏名】 近藤 泰光

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術  
    開発本部内

    【氏名】 久保 祐治

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術  
    開発本部内

    【氏名】 瀬沼 武秀

【特許出願人】

    【識別番号】 000006655

    【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100113918

【弁理士】

【氏名又は名称】 亀松 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0018106

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、Siを2.5～4.5%、Tiを0.1～0.4%、および、C、N、SおよびOをそれぞれ0.005%以下を含み、残部が実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼板であって、その表面にTi-C化合物からなる皮膜を有し、磁束密度B<sub>8</sub>が1.88T以上であることを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

【請求項2】 前記皮膜を形成するTi-C化合物の平均厚みが0.1μm以上であることを特徴とする請求項1に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

【請求項3】 前記皮膜を形成するTi-C化合物が平均粒径で0.1μm以上の結晶粒からなることを特徴とする請求項1または2に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

【請求項4】 前記Ti-C化合物からなる皮膜の上に絶縁コーティングが施されたことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板であって、鋼板表面に傷導入、歪み付与、溝形成および異物混入のうち少なくとも1つの手段により磁区細分化がなされていることを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

【請求項6】 質量%で、Siを2.5～4.5%、Tiを0.1～0.4%、Cを0.035～0.1%、および、N、SおよびOをそれぞれ0.01%以下を含み、残部が実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、900℃以上1100℃未満の焼鈍を30分以上施し、引き続き1100℃以上で純化焼鈍を施し、請求項1～3のいずれか1項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板を製造することを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項7】 質量%で、Siを2.5～4.5%、Tiを0.1～0.4

%、Cを0.035～0.1%、および、N、SおよびOをそれぞれ0.01%以下を含み、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、900℃以上1100℃未満の焼鈍を30分以上施し、引き続き1100℃以上で純化焼鈍を施し、次いで、700℃以上の温度で平坦化焼鈍を施し、さらに、絶縁コーティングの塗布、焼き付けを行い、請求項4に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板を製造することを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項8】 前記純化焼鈍を1100℃以上で15時間以上施すことを特徴とする請求項6または7に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気機器に用いられる軟磁性材料である一方向性電磁鋼板および二方向性電磁鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】

方向性電磁鋼板は変圧器、回転機、リアクトル等の鉄心材料として、工業的に最も一般的に用いられる軟磁性材料である。方向性電磁鋼板が他の鉄心用軟磁性材料と比較して際だって有する特徴としては、磁性機器のエネルギー出力指標である磁束密度を大きく取ることができる体心立方結晶構造である鉄系材料であって、かつ、本多、茅によって発見され、物理学で用いられるミラー指数で<100>と表現される、結晶の格子を基準にした際の最も容易に磁化される方位を、各結晶粒毎に比較的揃えられていることが挙げられる。

【0003】

従って、方向性電磁鋼板は、多結晶鋼板でありながら単結晶鋼板であるかのごとく特定方向への磁化特性が優れており、小さな磁化力で大きな磁束密度を出力として得ることができる工業製品として望ましい材料である。

【0004】

方向性電磁鋼板は、一般に二次再結晶と呼ばれる現象を活用して結晶の磁化容易軸を特定方向に揃えるのであるが、これが工業技術として公に開示された最も早い例は、P. N. Gossによる、U. S. Pat. 1965559 (1934年)であろう。当該技術に依れば、二次再結晶は、シリコンを多く含んだ鋼に第二分散相として、主にマンガンと硫黄の化合物からなる微細粒子を体心立方鉄合金の中に分散させ、冷間圧延と焼鈍を組み合わせることで二次再結晶を発現させている。

## 【0005】

この時得られた二次再結晶組織の特徴としては、通常数十～数百 $\mu\text{m}$ である筈の結晶粒が板厚を貫通して数 $\text{mm}$ まで成長し、かつ、このような異常成長した結晶粒だけで鋼板全体が覆われたことが挙げられる。

## 【0006】

この様な冶金現象に学問的解釈を与えた一つの提案が、MayとTurnbullの論文 (Trans. Met. Soc. AIME vol. 212 (1958年) p 769) である。

## 【0007】

彼らに依れば、鋼においては、圧延と焼鈍により元々持っていた結晶粒方位が変化するが、ある特定の条件では、その方位が比較的決まった方向に纏まる傾向にあり、その纏まった方向が、 $\langle 100 \rangle$ 方位を圧延方向に持った結晶粒と特殊な方位関係にあって、それは、即ち、両者を区切る結晶粒界の性質が他の結晶粒界と異なったものになり、その結果、鋼中に微細分散されたMnとSの化合物との相互作用がこの特殊な粒界だけ小さくなって、高温下で優先的に動きやすくなる。

## 【0008】

彼らは、さらにこの考え方を数式化して定量提示しているが、その際、微細分散された化合物相は、その大きさと数だけがパラメータとして取り込まれており、構成元素については特に指定されなかった。

## 【0009】

彼らの考え方が正しいとすれば、二次再結晶の発現要件として鋼中に微細分散

させられる第二相は如何なる物質でもよいことになるが、これを実証したのが、松岡らによる研究論文（鉄と鋼 vol. 52 (1966年) No. 10 p. 79, p. 82, Trans. ISI J Vol. 7 (1967年) p. 19）と言えよう。

#### 【0010】

彼らは、MnとSの化合物の他に、TiとC、Nの化合物を鋼中に析出させ、この様な特殊な粒界を優先的に駆動させる第二分散相として活用して二次再結晶を発現させた。また、MayとTurnbullはTiとSの化合物を活用した研究を発表している（J. Appl. Phys. vol. 30 No. 4 (1959年) p. 2105）。

#### 【0011】

ところで、方向性電磁鋼板の磁気特性向上の試みはたゆまずなされ、田口と坂倉は、P. N. Gossの発明よりも遙かに磁気特性の優れた工業製品を発明した（特公昭33-4710号）。その概要は以下のとおりである。

#### 【0012】

一方向性電磁鋼板の結晶粒はミラー指数で  $\{110\} \langle 001 \rangle$  と表示される結晶方位が圧延方向に揃った状態になっているが、その揃い方は完全ではなく、若干の分散を持っていて、田口と坂倉は、この分散を格段に小さくすることで一方向性電磁鋼板の磁気特性を大きく向上させたのである。

#### 【0013】

彼らの用いた冶金的製造方法もP. N. Gossの方法と大きく異なり、即ち、鋼中に微細分散させる第二相として、P. N. Gossがその大部分にMnとSの化合物を用いたのに対し、田口と坂倉は、これに加えてAlとNの化合物も同時に用いた。さらに、これだけでは磁気特性はかえって劣化したのであるが、P. N. Gossが熱延板を素材として焼鈍を挟む二段冷延法を用いて最終圧延率を60～65%程度としたのに対し、田口と坂倉は、80%程度あるいはそれを超える一段強圧延を施したのである。

#### 【0014】

その結果、磁化力80 A/mにおける50 Hzでの磁束密度、即ち、B<sub>8</sub>値が

1. 88Tを超える高品位の方向性電磁鋼板が発明されたのである。

【0015】

両者の技術的相違は、図1に示す、冷延後引き続き施された脱炭焼鈍板の、X線回折法による集合組織測定結果を見れば瞭然である。即ち、前者においては、 $\{110\} \langle 001 \rangle$ と、 $\{111\}$ 面が圧延面に平行な方位群の二つが主方位となっているのに対し、後者では、 $\{111\} \langle 112 \rangle$ と、そこから $\{411\} \langle 148 \rangle$ を経て $\{100\} \langle 012 \rangle$ 近傍方位にわたるスケルトン方位群が主方位となっている。

【0016】

当然、二次再結晶する $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位と、それに蚕食される脱炭焼鈍板主方位群との方位関係は異なり、従って、 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位粒を囲む粒界の性質は両者で異なり、微細析出相との相互作用も異なると考えることができる。

【0017】

さて、田口と坂倉の方法による一段強圧延法での二次再結晶も、二段圧延法においてMayとTurnbullの研究で提示されるように、微細析出相の数と大きさが主要因子であってその構成元素には依らないのであろうか。

【0018】

この疑問に対する答えが多く得られない理由を想像するに、その一つとして、方向性電磁鋼板の製品要件による制約が研究開発指向を抑え気味にしているであろう。即ち、方向性電磁鋼板は、ただ単に二次再結晶した $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位粒で覆われた鋼板と言うだけでは実用磁性材料として成立し得ない。

【0019】

まず、第一に、二次再結晶に活用された微細析出相は、最終製品段階で鋼中から取り除かれなければならない。なぜならば、磁化過程において、その本質は、鋼板中に細かく分布する磁区の境界である磁壁の移動なのであるが、微細析出相は、磁壁と相互作用をしてその移動を遅延させ、即ち、磁化特性を劣化させるからである。

【0020】



一方、一段強圧延法は、その技術の本質から明らかなように、二段圧延法より多くの微細析出相を必要としている。従って、二次再結晶後にこれを取り除くに、より多くの工程を要する可能性が発生し、その観点から、使用可能な析出相組成に制約が発生すると考えられる。

#### 【0021】

然るに、従来法によるMnSあるいはAlN微細析出相は、二次再結晶後の焼鈍雰囲気と反応して鋼中から除去することが容易であることが知られている。

#### 【0022】

第二に、方向性電磁鋼板は、その表面に電気抵抗の高い皮膜を有している必要がある。それは、電磁鋼板を電気機器の鉄心材料に用いるとき、電磁気の誘導原理を適用するのであるが、これは、また、必然的に鋼板内に渦電流を発生させエネルギー効率を低下させ、時には、鋼板内で発熱して機器の機能に障害を与えることさえあり、これを最小限に食い止めるために、せめて積層された鋼板間を渡る渦電流を阻止して、その最小化に努める必要があるからである。

#### 【0023】

然るに、従来法による方向性電磁鋼板においては、二次再結晶焼鈍を行う際、高温であることから発生しやすい鋼板の焼き付きを防止するMgO等の酸化物が鋼成分と反応して皮膜を形成し、その役を成しており、あるいは、さらに引き続く平坦化焼鈍と同時に絶縁性コーティングを付着させることもなされているが、この様な化学反応に適しあるいは悪影響を及ぼさない析出物となっているかどうかの実現性を決定づける。

#### 【0024】

特に、絶縁性物質は金属ではあり得ず、従って、皮膜として鋼に良好に密着することはきわめて厳しい技術基準となっており、ひいては、二次再結晶のための微細析出相の組成にも大きな制約を与えることになっているのである。

#### 【0025】

ところで、現在工業化されてる方向性電磁鋼板の製造方法を検討すると、冷延後に、ほぼ必ず、脱炭焼鈍が導入されている。炭素は、実は、二次再結晶の進行それ自体には全く不要な元素であるが、田口と坂倉の方法では、溶製段階で調整

されたMnSとAlNを適切な大きさと数に分布析出させるために必要な鋼成分であり、即ち、二次再結晶の準備のための元素で、二次再結晶のための焼鈍工程前に鋼中から除去しなければならない。

## 【0026】

また、この方法では、実は、熱延に先立つ鋼塊またはスラブの加熱を1350℃以上という超高温で実施しなければならないのであるが、この大きな負担を回避するために、菅らは特開昭59-56522号に開示される新たな技術を発明し、そして、この方法であれば炭素を予め鋼中に含有させる必要性が低下し脱炭焼鈍を省略することも可能と考えられるが、しかし、この方法では、冷間圧延から二次再結晶焼鈍に至るまでに、鋼板外部から窒素を鋼中にドーピングする必要があり、結果としての焼鈍工程導入は避けられないのである。

## 【0027】

結論的に言えば、従来技術においては、二次再結晶の冶金原理に鑑みて元来不要であるべき脱炭焼鈍もしくは冷延と二次再結晶焼鈍に挟まれた独立工程としての焼鈍工程を、省略することが困難となっているのである。

## 【0028】

この課題については、実は、河面らによる発明、例えば、特開昭55-73818号等が、さらなる検討対象となりうる。彼らは、旧来の方法を応用し、溶製段階で鋼中に炭素を含有させず、二次再結晶鋼板を得ることに成功した。

## 【0029】

しかし、実際には、二次再結晶焼鈍に先立つ冷延後の焼鈍を完全には省略できない。なぜなら、方向性電磁鋼板の製品要件である皮膜を形成するために、鋼板表面に僅かな酸化層を形成させて二次再結晶焼鈍に必要な焼鈍分離剤の一部と反応させなければならず、そのための湿潤雰囲気中焼鈍を導入する方が技術的に容易であったのである。

## 【0030】

さらには、やはり、熱延に先立つ鋼塊あるいはスラブの加熱温度が1350℃以上の超高温でなければならず、大きな負担を強いられる技術であることに変わりはない。

## 【0031】

これに対して、松岡は、前述のとおり、1966～1967年にかけて、Gossの二段圧延法を元にし、従来とは全く異なる析出物、即ち、TiC、VC、VN、NbC、NbN、ZrC、BNを用い、かつ、MnSを用いない二次再結晶法を発表した。

## 【0032】

これは、上述の議論からすると極めて画期的で、即ち、脱炭焼鈍を行わず冷延板をそのまま二次再結晶焼鈍に供し、 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位二次再結晶粒で鋼板全体を覆ったのである。

## 【0033】

彼は、その時の発表で、熱延前鋼塊加熱温度を明らかにしていないが、冷延に先だって熱延板焼鈍を行い、さらに、中間板厚まで冷間圧延を施した後焼鈍し、最終冷延を約60%で終えている。

## 【0034】

この時の二次再結晶粒の $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位への集積度を、鋼板面内の磁気トルクを測定することで評価しているが、その多くは、磁化力80 A/mにおける50 Hzでの磁束密度が1.88 T以下であるものに相当し、高品位な結晶方位状態が得られたものは多くはなかった。

## 【0035】

さらには、田口と坂倉の方法あるいは菅らの方法に比して煩雑な工程になることは否めず、脱炭焼鈍を省略することの利得は十分には生かされない技術である。さらに、彼らは、方向性電磁鋼板の製品要件である皮膜形成および二次再結晶に活用した析出物の除去については、可否検討すら行っておらず、その意味で、発明技術となるには至っていない。即ち、彼らは、二次再結晶の研究を行ったのであって、実用材料としての電磁鋼板の開発研究をなしたのではない。

## 【0036】

## 【発明が解決しようとする課題】

以上が本発明者らの課題意識の背景としての従来技術の概況である。即ち、本発明者らは、第一に、熱延前鋼塊あるいはスラブ加熱を超高温で行わず、冷間圧

延がその中間に行う焼鈍に依る二段以上の工程分割になっておらず、二次再結晶の冶金原理に鑑みて必ずしも必須ではない熱延板焼鈍および脱炭焼鈍を省略した工程で製造され、高品位電磁鋼板として、磁化力  $80\text{ A/m}$  における  $50\text{ Hz}$  の磁束密度  $B_8$  が  $1.88\text{ T}$  以上であり、かつ、製品要件として必須である鋼板への密着性の良好な皮膜を有し、また、鋼板内の析出第二相が充分取り除かれている方向性電磁鋼板の製造方法を目指して開発を行った。

## 【0037】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らが第一課題と捉え検討に着手したのは、二次再結晶のための析出分散相の組成開発であった。松岡が二段冷延法で行ったと同様に、様々な元素を鋼に添加し、熱延温度、二次再結晶温度、焼鈍雰囲気条件等を探索しながら、一段冷延法での二次再結晶を試みる実験を続けた結果、ある一つの傾向を知見するに至った。

## 【0038】

それは、一段冷延法においては二段冷延法におけるより析出分散相の量を増やす必要があるのではないか、ということである。

## 【0039】

これは、方向性電磁鋼板の製品要件を満たす、即ち、二次再結晶後に析出相を除去することが、さらに困難になることを意味した。

## 【0040】

また、さらには、製品としていかなる被膜を形成させるかについての開発指針も定めなければならなかった。その中で、チタンを二段冷延法で試みられていたよりも多く含有させると、まず、二次再結晶が安定して得られる二次再結晶温度域が存在することが明らかになった。

## 【0041】

この時、本発明者らが最も神経を使ったのが、いかに鋼中に窒素、酸素および硫黄を含有させないかであった。というのは、チタンは窒素、酸素および硫黄との親和力が強くて、ひとたび鋼中で化合し析出物を形成したら除去することが極めて困難だと想定されたからである。

## 【0042】

このことから、活用すべきチタン化合物を炭化物に絞り開発を進めた。その結果、以下の知見を得るに至ったのである。

## 【0043】

即ち、シリコンを、質量%で、2.5～4.5%、チタンを0.1～0.4%、炭素を0.035～0.1%、および、窒素、酸素および硫黄をそれぞれ0.01%以下を含み、残部が実質的に鉄および不可避免の不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、900℃以上1100℃未満の焼鈍を30分以上施すことで、 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 二次再結晶鋼板が得られ、磁束密度B<sub>8</sub>が1.88 T以上となった。

## 【0044】

さらに、TiCを、引き続く1100℃以上の焼鈍により鋼中に固溶させ、炭素を鋼中から除去することで、鋼板を冷却してもTiCが析出しない状態を得ることを試みた。なんとなれば、チタンと炭素が鋼中で化合している状態では、炭素の拡散が大きく抑制され除去が困難だからである。

## 【0045】

しかし、ただ単に焼鈍しているだけでは固溶炭素は安定なのであり除去は難しい。そこで、本発明者らは、鋼板表面に炭素を吸収できる物質を置けばよいのではないかと考え、実験した。

## 【0046】

具体的には、二次再結晶完了後、金属チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの親炭素元素を、スパッタ法により鋼板表面にコーティングし、1100℃以上の焼鈍に供したのである。すると、コーティングされた親炭素元素は炭化物を形成し、鋼板内部の炭素量は激減した。このことは新たな知見であったが、この現象と同時に、コーティングした元素もまた鋼中に侵入拡散し、鋼板表層域数十μmの領域で炭化物を析出させ、磁気特性を劣化させた。

## 【0047】

そこで、この技術を更に改良すべく様々な焼鈍方法を試みたうち、露点40℃以下の乾水素雰囲気中にて、鋼板を何枚も積層密着させて1100℃で15時間

以上焼鈍することによって、鋼板表面にチタンを偏析させ、その結果、局所的にTiCの溶解度を変化させて炭化物を均一に析出させて皮膜状に鋼板表面に形成し、かつ、皮膜内面の地鉄中炭素量を0.01%以下にまで下げること成功したのである。

## 【0048】

しかも、この時、皮膜状に析出させられたTiC化合物層と地鉄との界面を極めて滑らかにし、かつ、完全に相分離でき、磁性材料として十分な形態を保有させることも実現できた。さらには、焼鈍を続行し、20時間で0.005%、50時間で0.002%にまで低減できた。また、地鉄中炭素の低減に従ってTiC皮膜の厚みは増し、最終的に、平均で0.1~0.3 $\mu$ mを得ることができた。

## 【0049】

ここに、本発明は根幹となる技術を成し得たのである。磁気特性を維持するために許される地鉄中炭素残量は50ppm程度、望ましくは、20ppm程度である。通常の電磁鋼板に比べて許容量が多いのは、本発明材においては固溶Tiが多いため、炭素を固溶状態から避けることが容易であり、従って、磁気時効の恐れが殆ど無視できるからで、その規制は、主に、磁化過程における磁壁移動の静的障害を抑制することに意味付けられる。

## 【0050】

地鉄中炭素を低減させ、かつ、TiC皮膜を形成させるための焼鈍雰囲気は、水素以外にも、例えば、アルゴン、キセノン等も有効であった。しかしながら、真空中もしくは0.1気圧程度の減圧雰囲気では皮膜は殆ど形成されなかった。また、窒素が雰囲気中に含まれると地鉄中炭素が低減されなかったが、これは、TiN膜が形成されて脱炭反応が阻害されたためではないかと考えることができる。

## 【0051】

ここで形成されたTiC皮膜の特性は、従来の酸化物型皮膜、特に、ガラス皮膜と呼ばれるフォルステライト相からなる皮膜より遙かに優れていることが判明した。まず、皮膜の密着性であるが、1mm径の曲げ伸ばし試験で全く剥離せず

、従来材では全く考えられない強い密着性であった。通常のガラス皮膜は、一般に、20mm径程度の曲げ伸ばしに耐えるが、10mm径を下回れば密着は全くといってよいほど期待できない。

## 【0052】

さらに、皮膜の靱性であるが、TiCはピッカース硬度が3000Hvに及び、脆い酸化物と較べて鋼板を保護する機能が格段に優れる。そうでありながら、実際に形成される皮膜厚みは、サブミクロンのオーダーであるから、スリット、剪断等で刃こぼれを生じさせ易くなる等の加工困難が発生することもない。

## 【0053】

皮膜付与のもう一つの機能として鋼板への張力付与がある。一般に、磁性材料は歪みの存在によってその磁気特性を大きく変えるが、方向性電磁鋼板の場合は、圧延方向に張力を付与することで軟磁気特性を向上させることができる。

## 【0054】

TiCは、その機械特性から大きな効果が期待できるが、本発明によって形成された厚み0.2 $\mu$ mの皮膜は、片面剥離による鋼板の反り量を評価した限りでは、2～3 $\mu$ m厚みのガラス皮膜と同等の結果を示した。

## 【0055】

本発明における皮膜の物理化学的性質は極めて特徴的である。TiC等の炭化物セラミクスは物理的蒸着法、化学的蒸着法で鋼板表面に皮膜形成させることが一般に行われている。方向性電磁鋼板に対しても、井ノ口らが特開昭61-201732号において技術開示している。

## 【0056】

ところが、彼らの発明材の密着性は必ずしも本発明材と同等ではない。即ち、TiN等は極めて良好な密着性を示すにも関わらず、TiCは皮膜形成すら困難なことがあり、密着性は必ずしも良好ではない。

## 【0057】

この原因はいろいろ考えられるが、その一つとして、本発明材の場合、電解放出型電子銃を備えた超高分解能電子顕微鏡で結晶格子の状態を観察すると、図2に示すように、皮膜/地鉄界面における原子配列に乱れがなく、また異物、欠陥

等も全くといってよいほど観察されず、即ち、原子のサイズレベルで無欠陥接合構造となっていることがわかった。

## 【0058】

その結果から考察するに、TiCは、その原子結合の本質から金属結合的な性質を有し、それが原子レベルでの無欠陥接合によって、鉄と馴染みの良い原子的結合を実現していることが想像できる。

## 【0059】

これに対して、物理的あるいは化学的蒸着法では、地鉄との界面および／あるいは皮膜層内部に多分に格子欠陥等を導入する可能性が高く、本発明材と比較して密着性を劣化させた、との機構が考えられる。

## 【0060】

さらには、図3の電子顕微鏡写真から分るように、本発明のTiCの結晶粒径は $0.1\mu\text{m}$ を超えているが、例えば、通常の化学蒸着法などによって形成されるTiC皮膜においては、TiCの結晶粒径は、F. WeissらがSurf. Coat. Tech. 133-134 (2000年) p. 191で示した様に、たかだか $10\text{nm}$  ( $=0.01\mu\text{m}$ ) で、数nmサイズが一般的であって、本発明材におけるTiCの結晶粒径が皮膜構成物質としてのTiCとしては異常に大きいことがわかった。

## 【0061】

もう一つの皮膜特性であるが、電磁鋼板は往々にして実使用される際、鉄心加工で導入された歪みを取り除くため、 $800^{\circ}\text{C}$ 程度に焼鈍されることがある。従来法で電磁鋼板に物理的／化学的蒸着法でTiC皮膜を形成した場合は、この焼鈍で炭素が容易に皮膜成分から分解して鋼中に侵入拡散し、磁気時効を発生させる。また、同時にチタンも鋼中に入り込み界面の滑らかさを破壊したり、析出物を発生させたりして、磁気特性を大きく劣化させる。

## 【0062】

本発明材では、このような現象が殆ど発生しない。その大きな理由は、地鉄中にチタンが多量に、具体的には、 $0.1\sim 0.4\%$ 固溶しているからであると考えられる。



## 【 0 0 6 3 】

即ち、炭素が皮膜成分から分解して鋼中に拡散侵入するためには、地鉄中で固溶炭素が存在できることが必須条件となるが、固溶チタンが多いと、炭素が地鉄中に侵入したとたんにチタンと反応してTiCを形成する、即ち、実態として、炭素は皮膜成分から分解できないという結果になる。

## 【 0 0 6 4 】

これは、実際の皮膜形成過程を考えれば全く自明のことであるが、本発明における皮膜は高温で形成されており、即ち、その段階での地鉄成分との熱平衡が保たれたまま存在していなければならない筈である。従って、通常の使用条件において至って安定な皮膜が実現される。

## 【 0 0 6 5 】

この知見は、実は、本発明材の技術的特徴を規定するのに極めて重要である。というのは、地鉄中に十分なチタン量が存在しているためには、チタン含有鋼として二次再結晶を実行しなければならないのであるが、二次再結晶に必要な析出分散相を選択する場合、一段圧延法を前提とすれば、従来の電磁鋼板では、硫化物、窒化物を選択せざるを得ない。

## 【 0 0 6 6 】

しかしながら、高チタン含有鋼ではチタンと硫黄および窒素の親和力が余りにも強いため、二次再結晶後の析出物除去が事実上絶望視される。つまり、従来方向性電磁鋼板にただ単にチタンを添加しただけでは、製品要件を満足する技術が実現できず、従って、TiC皮膜を実用材として活用することが困難になるのである。

## 【 0 0 6 7 】

その結果、TiC皮膜を安定に有する優れた方向性電磁鋼板は、本発明にあるように、TiCの微細析出相を用いねばならず、その製造条件は、本明細書初頭に記載した方法に委ねられざるを得ないのである。

## 【 0 0 6 8 】

なお、同様の技術が{100}〈001〉方位粒の二次再結晶組織で特徴づけられる二方向性電磁鋼板に適用されることも確認した。ここにおいて、冷延は、

熱延長手方向と幅方向に交互に実行されなければならないが、その間に焼鈍を挟む必要はなく、その意味での二段冷延法ではない。

【0069】

一段の冷延により最終目的板厚に達した後、直ちに二次再結晶焼鈍に供し、全面を二次再結晶粒で覆うことができた後、析出相を除去し、TiCからなる高密着性皮膜を形成させ、圧延方向および圧延垂直方向に、磁束密度B<sub>8</sub>で1.88 T以上を得ることができた。

【0070】

以上に述べた技術開発経緯および技術思想に鑑みて、本発明の骨子は下記のとおりである。

【0071】

(1) 質量%で、Siを2.5～4.5%、Tiを0.1～0.4%、および、C、N、SおよびOをそれぞれ0.005%以下を含み、残部が実質的にFeおよび不可避免的不純物からなる鋼板であって、その表面にTi-C化合物からなる皮膜を有し、磁束密度B<sub>8</sub>が1.88 T以上であることを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

【0072】

(2) 前記皮膜を形成するTi-C化合物が平均厚みが0.1 μm以上であることを特徴とする前記(1)に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

【0073】

(3) 前記皮膜を形成するTi-C化合物が平均粒径で0.1 μm以上の結晶粒からなることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の、皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

【0074】

(4) 前記Ti-C化合物からなる皮膜の上に絶縁コーティングが施されたことを特徴とする、前記(1)～(3)のいずれかに記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

【0075】

(5) 前記(1)～(4)のいずれかに記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板であって、鋼板表面に傷導入、歪み付与、溝形成および異物混入のうち少なくとも1つの手段により磁区細分化がなされていることを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

【0076】

(6) 質量%で、Siを2.5～4.5%、Tiを0.1～0.4%、Cを0.035～0.1%、および、N、SおよびOをそれぞれ0.01%以下を含み、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、900℃以上1100℃未満の焼鈍を30分以上施し、引き続き1100℃以上で純化焼鈍を施し、前記(1)～(3)のいずれかに記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板を製造することを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

【0077】

(7) 質量%で、Siを2.5～4.5%、Tiを0.1～0.4%、Cを0.035～0.1%、および、N、SおよびOをそれぞれ0.01%以下を含み、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、900℃以上1100℃未満の焼鈍を30分以上施し、引き続き1100℃以上で純化焼鈍を施し、次いで、700℃以上の温度で平坦化焼鈍を施し、さらに、絶縁コーティングの塗布、焼き付けを行い、前記(4)に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板を製造することを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

【0078】

(8) 前記純化焼鈍を1100℃以上で15時間以上行うことを特徴とする前記(6)または(7)に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

【0079】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の構成要件を限定した理由について述べる。なお、%は質量%を意味する。

【0080】

先ず、鋼成分について述べる。シリコン量は、4.5%を超えると脆化が激しくなり、スリット、剪断等の加工で所定の形状を得ることが困難になることから4.5%以下とした。一方、2.5%を下回ると、商用周波数における使用で発生するエネルギー損失のうちの渦電流損が増大して磁気特性が劣化するので、2.5%以上とした。

## 【0081】

チタンは0.1%を下回ると、電気機器成型時の熱処理でTiC皮膜の分解が発生するので0.1%以上とした。一方、0.4%を超えると、同じ熱処理時に雰囲気と反応して鋼中に介在物を発生させるので、0.4%以下とした。

## 【0082】

炭素、窒素、酸素、硫黄は、いずれも0.005%を超えると鋼板使用時に発生するエネルギー損失のうちヒステリシス損が増大するので、0.005%以下とした。

## 【0083】

ただし、製造工程において二次再結晶を発現させようとする際には、鋼中に炭素を含有させることが必要であるが、鋼の溶製時点で0.035%を下回ると、冷延後の高温焼鈍で二次再結晶が発現しないので、0.035%以上とした。一方、0.1%を超えると、二次再結晶完了後の純化焼鈍で、炭素量を0.005%以下とすることが困難になるので0.1%以下とした。

## 【0084】

次に、皮膜要件について述べる。TiC皮膜は、平均で0.1 $\mu$ m以上ないと鋼板を保護する機能が低下し、また、鋼板に与える張力が十分でなく、さらには、絶縁皮膜を塗布する際に、密着接合反応が十分生じ得ないので、下限を0.1 $\mu$ mとした。

## 【0085】

TiC皮膜が完全な絶縁体ではないため、TiC被膜の上に絶縁皮膜を形成したほうが、使用する電気機器の特性をさらに発揮させ得る。皮膜を形成するTiC化合物は、結晶粒径が0.1 $\mu$ mを下回ると皮膜の靱性が低下し、また、密着性も劣化したので、その平均結晶粒径の下限を0.1 $\mu$ mとした。

【0086】

本発明の磁気特性としての特徴は、磁束密度  $B_8$  で表現され、その範囲は、一方向性電磁鋼板の場合は、圧延方向に対して、二方向性電磁鋼板の場合は、圧延方向および圧延垂直方向に対して  $1.88\text{ T}$  以上である。

【0087】

というのは、方向性電磁鋼板を電気機器に組み込んで使用する際に発生する損失、即ち、鉄損は、 $B_8$  が向上すると格段に低減されるもので、その効果は、 $1.88\text{ T}$  を超えると顕著であるので  $1.88\text{ T}$  以上とした。

【0088】

鉄損値そのものは鋼板の板厚に依存し、薄ければ薄いほど低減されるものであるが、薄い鋼板は、電気機器に組み込んだ場合剛性が劣化するという性質もあって、必ずしも特定板厚のものが常に優れているとは断じ難い。

【0089】

これに対して、 $B_8$  が優れている場合は、その板厚において、常に、磁気特性が優れるので、 $B_8$  値で製品特性を評価した。

【0090】

次に、冷延後の熱処理要件について述べる。焼鈍温度が  $900^\circ\text{C}$  未満では、焼鈍後に結晶粒の粗大成長が得られないので、 $900^\circ\text{C}$  以上とした。一方、 $1100^\circ\text{C}$  以上であると、磁気特性が良好なる結晶方位粒以外の結晶粒が粗大化してしまい、製品磁気特性が劣化するので  $1100^\circ\text{C}$  未満とした。

【0091】

二次再結晶は結晶粒粗大化過程であり経時過程であって、30分を超えないと粗大粒のみで鋼板全体を覆うことが完了しないので、30分以上施すこととした。

【0092】

引き続き行う焼鈍は、純化のためのもので、 $1100^\circ\text{C}$  以上の温度で行う。磁気特性上、それを満足できるレベルに純化するには、15時間以上焼鈍を行うことが好ましい。焼鈍時間が充分でないと、二次再結晶粒の方位が十分揃っていたとしても、恐らく鋼中介在物が残留するためであろうと想定される鉄損増大が生

じてしまう。

【0093】

得られた方向性電磁鋼板の表面に、傷導入、歪み付与、溝形成および異物混入のいずれかを施すことによって磁区を細分化すると、鉄損が大きく低減する効果がある。TiC皮膜材にこのような処置を施した場合、TiC皮膜を有さない従来の材料に比べて皮膜の軟化、張力の低下が見られず極めて有利である。

【0094】

以下、実施例により、さらに詳しく本発明を説明する。

【0095】

〔実施例1〕

表1に示す成分組成の鋼を溶製し、鑄造し、表2に示す工程を下記のとおり適用して、方向性電磁鋼板を製造した。

【0096】

【表1】

表1

試料符号	Ti量(%)	C量(%)	N量(%)	S量(%)	O量(%)	Si量(%)
A	0.21	0.052	0.003	0.004	0.004	3.5
B	0.18	0.064	0.004	0.003	0.003	2.6
C	0.35	0.081	0.003	0.002	0.003	3.8
D	0.31	0.070	0.007	0.005	0.004	3.3
E	0.14	0.032	0.005	0.007	0.002	3.2
F	0.22	0.12	0.006	0.004	0.005	2.8
G	0.08	0.055	0.002	0.006	0.002	3.6
H	0.27	0.067	0.004	0.006	0.012	3.0
I	0.25	0.044	0.011	0.002	0.004	3.3
J	0.19	0.046	0.003	0.012	0.003	3.4

【0097】

【表 2】

表 2

工程 符号	アーク 加熱	熱延 板厚	熱延板 焼鈍	冷延 板厚	二次再結晶焼鈍		純化焼鈍	
					温度・時間	雰囲気	温度	時間
イ	1250°C	2.3mm	なし	0.23mm	950°C, 120min	水素	1150°C	20hr
ロ	"	"	"	"	"	"	"	2hr
ハ	"	"	"	"	"	"	"	5, 10, 15hr
ニ	"	"	"	"	"	"	1075°C	30hr
ホ	"	"	"	"	"	真空	1150°C	20hr
ヘ	1200°C	2.0mm	"	0.30mm	1000°C, 40min	7%N <sub>2</sub>	1120°C	25hr
ト	1300°C	1.5mm	1050°C	0.15mm	920°C, 90min	水素	1200°C	15hr

【0098】

まず、A～J全ての鋼に工程イを適用した。その結果を表3に示す。

【0099】

【表 3】

表 3

成分 符号	B8 (T)	W17/50 (w/kg)	皮膜剥離後の鋼成分					
			Ti (%)	C (%)	N (%)	S (%)	O (%)	
A	1.91	0.85	0.16	0.003	0.002	0.002	0.003	本発明
B	1.92	0.82	0.12	0.003	0.002	0.002	0.002	本発明
C	1.89	0.87	0.22	0.004	0.03	0.001	0.003	本発明
D	1.90	0.85	0.19	0.004	0.004	0.002	0.003	本発明
E	1.85	1.04	0.11	0.001	0.003	0.004	0.001	比較材
F	1.91	0.96	0.17	0.006	0.003	0.003	0.004	比較材
G	1.71	1.82	0.04	0.003	0.001	0.004	0.002	比較材
H	1.90	1.01	0.19	0.003	0.003	0.003	0.009	比較材
I	1.89	0.98	0.18	0.002	0.008	0.001	0.003	比較材
J	1.88	1.04	0.12	0.002	0.002	0.007	0.002	比較材

【0100】

表3中A～Dは本発明である。E、Gは、素材の鋼中に、それぞれ炭素量、チ

タン量が不足のため二次再結晶が不良もしくは方位が劣悪であって、十分な磁気特性が得られなかったものである。F、H、I、Jは、二次再結晶は組織、方位共に良好であったが、鉄損が不良であったものである。製品鋼中に含有される炭素、窒素、酸素、硫黄が多く、析出物が残留し、ヒステリシス損が劣化したためと考えられる。

【0101】

次に、A～Dに工程ロを適用した結果を表4に示す。

【0102】

【表4】

成分 符号	B8 (T)	W17/50 (w/kg)	皮膜剥離後の鋼成分					
			Ti (%)	C (%)	N (%)	S (%)	O (%)	
A	1.91	1.24	0.18	0.035	0.003	0.004	0.004	比較材
B	1.92	1.35	0.15	0.041	0.004	0.003	0.003	比較材
C	1.89	1.51	0.29	0.063	0.003	0.002	0.003	比較材
D	1.90	1.49	0.21	0.058	0.007	0.005	0.004	比較材

【0103】

いずれも炭素残量が極めて高く、鉄損が悪いことが示されている。

【0104】

工程イ、ロ、ハを組み合わせると、同一の純化焼鈍を時間だけを変えて適用できる。これらをAに適用し、その時の鋼中炭素残量と鉄損の結果を表5に示す。

【0105】



【表 5】

表 5

純化焼鈍時間	炭素残量 (%)	W17/50 (w/kg)	
2hr	0.035	1.24	比較材
5hr	0.019	1.07	比較材
10hr	0.009	0.95	比較材
15hr	0.005	0.86	本発明
20hr	0.003	0.85	本発明

【0106】

純化焼鈍時間が15時間に満たないときは、炭素残量が十分減少せず、鉄損が悪いたことが示されている。

【0107】

次に、Aに工程二〜トを適用した結果を表6に示す。

【0108】

【表 6】

表 6

工程 符号	B8 (T)	W17/50 (w/kg)	皮膜剥離後の鋼成分					
			Ti (%)	C (%)	N (%)	S (%)	O (%)	
二	1.91	0.98	0.18	0.009	0.003	0.003	0.004	比較材
ホ	1.89	1.36	0.20	0.032	0.003	0.004	0.004	比較材
へ	1.90	0.91	0.16	0.004	0.003	0.002	0.003	本発明
ト	1.92	0.61	0.12	0.001	0.002	0.002	0.004	本発明

【0109】

二、ホは、いずれも脱炭が不良で鉄損特性が十分得られていない。特に、ホは皮膜が形成されず、電磁鋼板としての製品要件を満たすことができなかった。

【0110】

表3～表6の製品は、本発明材、比較材に関わらず、表6のホを除いて、漆黑

の皮膜が0.1~0.3  $\mu\text{m}$ 形成されており、5mm径の180°曲げ、および、引き続く伸ばし試験を行っても、全く剥離しなかった。皮膜はTiC多結晶組織からなっており、電子顕微鏡で観察しても第二相は観察されなかった。

## 【0111】

## [実施例2]

表3中A材に磷酸塩とコロイダルシリカからなる絶縁皮膜を塗布し、850℃で焼き付け、また、その後、圧延垂直方向への(a)5mm間隔での筋状レーザー照射けがき、(b)Sb打ち込み、(c)歯車の3通りの方法により、溝形成を行った。

## 【0112】

その時の鉄損は、W17/50で、溝形成前が0.82、(a)0.71、(b)0.75、(c)0.73w/kgであり、鉄損向上効果が顕著に認められた。いずれの電磁鋼板においても、5mm径での180°曲げ伸ばし試験を行っても、全く剥離が生じなかった。

## 【0113】

## [実施例3]

表6中へ材(i)、チタンを0.005%含む通常 directional 電磁鋼板を酸洗いして皮膜を除去し、かつ板厚を6milとしたものに化学的蒸着法によって0.2  $\mu\text{m}$ のTiC皮膜を形成したもの(ii)、表6中へ材の皮膜を剥離し、チタンをスパッタによって表面にコーティングし、圧延油を塗って水素中で500℃で30時間焼鈍してTiC皮膜を形成させた電磁鋼板(iii)、および、表6中へ材に、さらに、水素中1200℃40時間の焼鈍を行ってチタン量を0.05%とし、(iii)と同様の処理を行ったもの(iv)を用意した。

## 【0114】

これらの曲げ伸ばし試験を行い、さらに、これらを剪断機によってエプスタイン磁気測定に即した短冊状に加工し、磁気測定を行った。さらに、加工歪を取り除くために、水素中で850℃4時間の焼鈍を行い、再び磁気測定を行った。その結果を表7に示す。

## 【0115】

【表 7】

表 7

	曲げ伸ばし試験		歪取焼鈍前 W17/50 (w/kg)	歪取焼鈍後 W17/50 (w/kg)	
	5mm 径	20mm 径			
(i)	○	○	0.75	0.62	本発明
(ii)	×	○	0.74	1.24	比較材
(iii)	×	○	0.74	0.63	比較材
(iv)	×	○	0.73	0.91	比較材

## 【0116】

まず、曲げ伸ばし試験においては、本発明によって形成された皮膜以外は十分な密着性が得られていないことがわかる。

## 【0117】

(ii) および (iv) においては、歪取焼鈍後に鉄損特性が極端に劣化していることがわかった。この原因を調べるために、表層からの GDS 測定を行い、板厚方向での皮膜成分分布を調べた。すると、図 4 に示すように、(i) では、皮膜成分が鋼板直上に地鉄と分離して均一に存在しているのに対し、地鉄中 Ti が 0.1% に満たない (ii) および (iv) では皮膜成分が地鉄中に入り込み、鋼板面の平滑性が失われていることが分る。これによって、ヒステリシス損が劣化して鉄損特性が劣化したことが示された。

## 【0118】

## 【発明の効果】

本発明により、強固な TiC 皮膜を極めて密着性良く有する方向性電磁鋼板が得られ、その結果、変圧器の鉄心製作時における電磁鋼板加工に対する制約を緩めることができるようになり、かつ、その様な方向性電磁鋼板の製造方法が提示されるとともに、従来材の製造方法に比べて工程を大幅に省略することができるようになり、その結果、生産性向上、製造コスト低減に大きな効果が得られるようになった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】

二回圧延法（a）と一回圧延法（b）における一次再結晶集合組織を表す {100} 極点図である。

【図2】

TiC皮膜と地鉄界面を示す超高分解能透過電子顕微鏡写真を示す図である。

【図3】

高分解能透過電子顕微鏡によるTiC皮膜の概観写真を示す図である。

【図4】

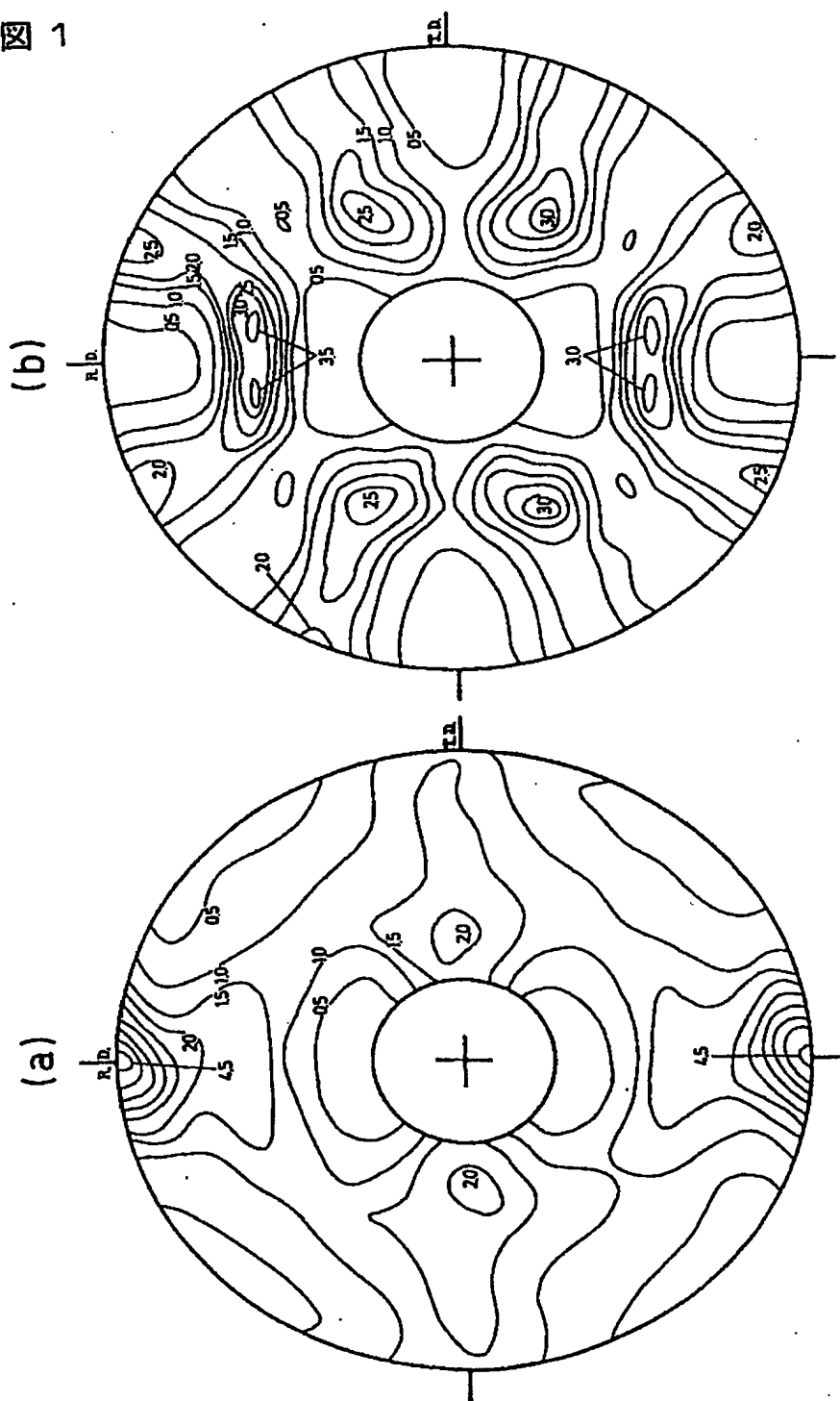
TiC皮膜が地鉄上に形成された場合と、チタン、炭素が鋼中に拡散進入して十分に皮膜化しなかった場合のGDS分析結果を示す図である。

【書類名】

図面

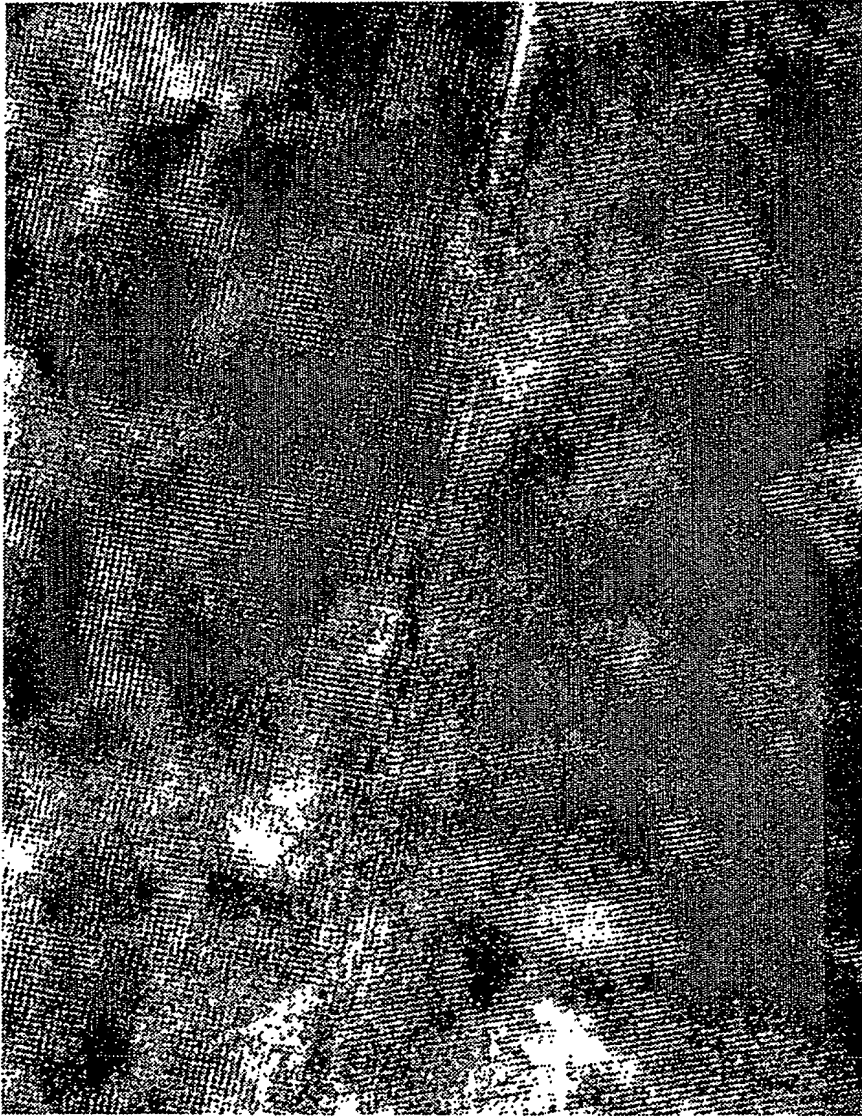
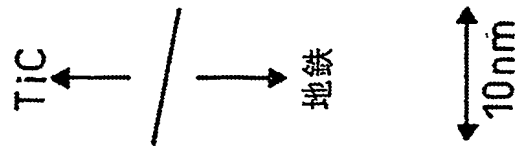
【図1】

図 1



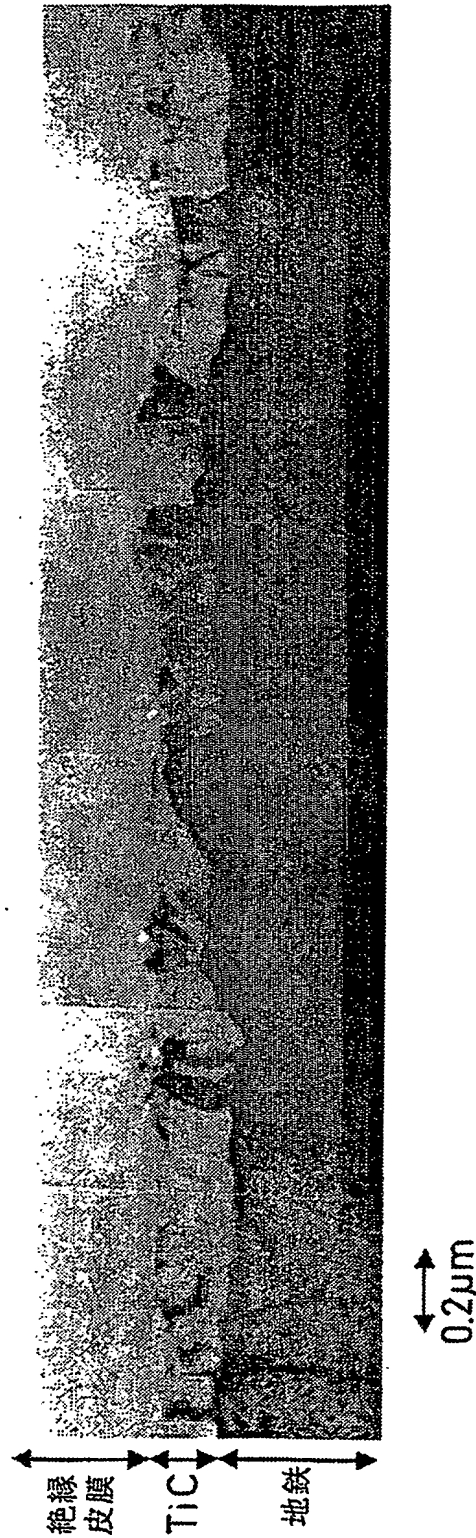
【図2】

図 2



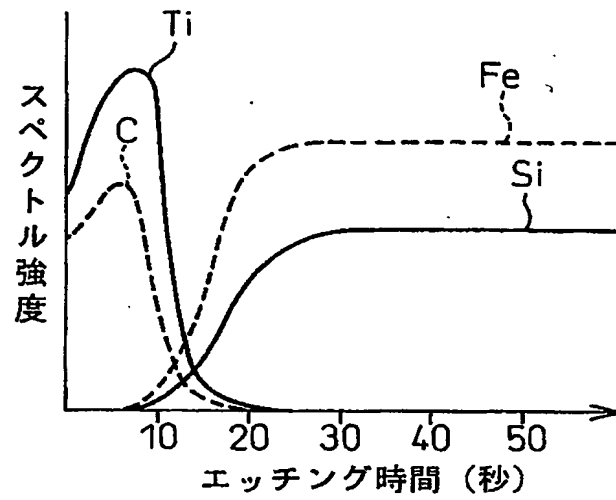
【図 3】

図 3

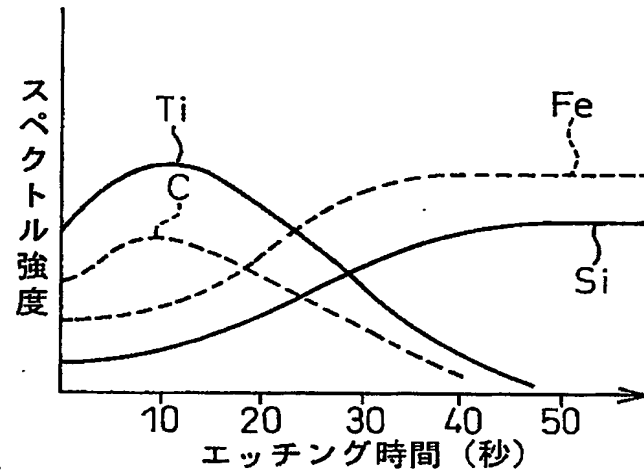


【図4】

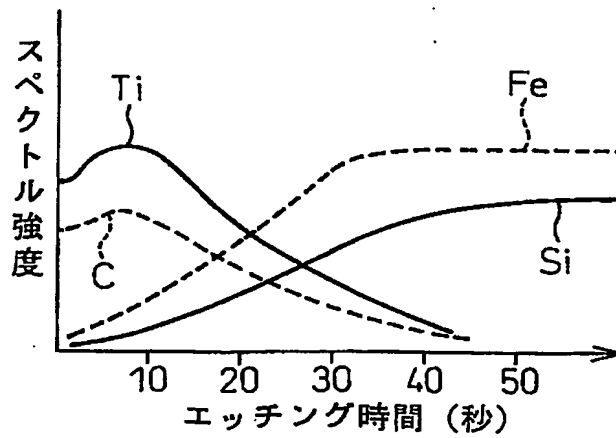
図 4  
(i)



(ii)



(iv)





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板を提供する。

【解決手段】 TiC化合物からなる皮膜を平均厚みで0.1  $\mu$ m以上有せしめ、かつ地鉄中にチタンを0.1%～0.4%含有させる事によって、5mm径曲げ伸ばし試験でも剥離が生じない、皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板を得る。また、この方向性電磁鋼板を製造する方法として、溶鋼中にチタンを0.1%～0.4%、炭素を0.035～0.1%含有させ、熱間圧延および冷間圧延した後、脱炭焼鈍を行わずに900℃以上1100℃未満で30分以上の二次再結晶焼鈍を施し、引き続き1100℃以上の純化焼鈍を2時間以上施と同時に皮膜も形成させる。その結果高生産性、低コストが実現される。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名 新日本製鐵株式会社